(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11)【公開番号】特開平９－４１２２４

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 41224

(43)【公開日】平成９年（１９９７）２月１０日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) February 10 day

(54)【発明の名称】微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF FINE PARTICLE COMPOSITE MAKING STARCH FIBER

(51)【国際特許分類第６版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D01F 9/00

D01F 9/00

A23L 1/10

A23L 1/10

C08L 3/00 LAU

C08L 3/00 LAU

【ＦＩ】

[FI]

D01F 9/00 Z

D01F 9/00 Z

A23L 1/10 Z

A23L 1/10 Z

C08L 3/00 LAU

C08L 3/00 LAU

【審査請求】未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】３

[Number of Claims] 3

【出願形態】ＯＬ

[Form of Application] OL

【全頁数】６

[Number of Pages in Document] 6

(21)【出願番号】特願平７－１９６２４９

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 196249

(22)【出願日】平成７年（１９９５）８月１日

(22) [Application Date] 1995 (1995) August 1 day

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】０００２２５０４９

[Applicant Code] 000225049

【氏名又は名称】特種製紙株式会社

[Name] TOKUSHU PAPER MFG. CO., LTD.

【住所又は居所】静岡県駿東郡長泉町本宿５０１番地

[Address] Shizuoka Prefecture Sunto-gun Nagaizumi-cho Honjuku 501

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

JP 97041224A Machine Translation

【氏名】赤堀　慎一

【住所又は居所】静岡県駿東郡長泉町本宿５０１番地　特種製紙株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】高見　憲

【住所又は居所】静岡県駿東郡長泉町本宿５０１番地　特種製紙株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【課題】複合化させる微細粒子の量に拘らず、繊長を任意に制御することができる微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】デンプンと微細粒子の混合コロイド分散液を紡糸することによって微細粒子複合化デンプン繊維を製造する方法において、原料微細粒子の混合比率をデンプンと微細粒子の合計重量に対して９０重量%以下とし、原料デンプンとして曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合物を使用し、曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合比率を変えることにより微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長を任意に制御することができる。

[Name] Akahori　Shinichi

[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Sunto-gun Nagaizumi-cho Honjuku 50 1　Tokushu Paper MFG. Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Takami　law

[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Sunto-gun Nagaizumi-cho Honjuku 50 1　Tokushu Paper MFG. Co., Ltd.

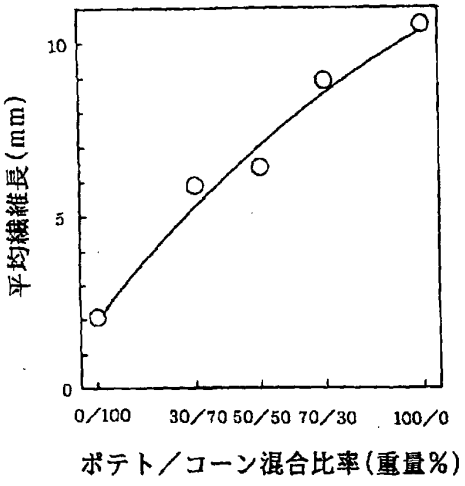
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Manufacturing method of fine particle composite making starch fiber which can control maintaining length in theoption regardless of quantity of fine particle which composite making is done,is offered.

[Means of Solution] In method which produces fine particle composite making starch fiber by yarn-spinning doing mixedcolloid dispersion of starch and fine particle regarding, mixing ratio of starting material fine particle is designated as 90 wt% or less vis-a-vis total weightof starch and fine particle, blend of starch which has fiber pulling behavioras starting material starch and starch which does not have fiber pulling behavior can be used,the mean fiber length of fine particle composite making starch fiber can be controlled in option by changing themixing ratio of starch which has fiber pulling behavior and starch which does nothave fiber pulling behavior.



【特許請求の範囲】|

【請求項１】　デンプンと微細粒子の混合コロイド分散液を紡糸することによって微細粒子複合化デンプン繊維を製造する方法において、原料微細粒子の混合比率をデンプンと微細粒子の合計重量に対して９０重量%以下とし、原料デンプンとして曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合物を使用し、曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合比率を変えることにより微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長を制御することを特徴とする微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法。

【請求項２】　曳糸性のあるデンプンとして馬鈴薯デンプンを、曳糸性のないデンプンとしてトウモロコシデンプンを使用する請求項１記載の微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法。

【請求項３】　原料微細粒子の混合比率をデンプンと微細粒子の合計重量に対して３０重量%以上７０重量%以下とする請求項１記載の微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法に関し、より詳しくは、用途に応じて複合化する微細粒子の量を選定でき、かつ任意の平均繊維長を有する微細粒子複合化デンプン繊維を得ることができる、新規かつ改良された微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】デンプンをパルプ状にしたデンプン繊維は、例えば木材パルプの全部または一部の代替材料として従来から使用されており、木材パルプに混合して抄紙することにより紙の強度特性を改善したり、抄紙時に使用する内添薬品の保持率を向上する等の効果が得られている。またデンプン繊維の透明性を利用してグラシン紙の製造に際して木材パルプと混合使用されている。

[Claim(s)]

[Claim 1] In method which produces fine particle composite m aking starch fiber by yarn-spinning doing mixedcolloid dispersion of starch and fine particle regarding, manufacturing method of fine particle composite making starch fiber which designates that mean fiber length of fine particle composite making starch fiber iscontrolled by changing mixing ratio of starch where it designates themixing ratio of starting material fine particle as 90 wt% or less vis-a-vis total weight of starch andthe fine particle, uses blend of starch which has fiber pulling behavior as the starting material starch and starch which does not have fiber pulling behavior, has fiber pulling behavior andthe starch which does not have fiber pulling behavior as feature.

[Claim 2] As starch which has fiber pulling behavior manufactu ring method of fine particle composite making starch fiber which isstated in Claim 1 which uses cornstarch potato starch, as starch whichdoes not have fiber pulling behavior.

[Claim 3] Manufacturing method of fine particle composite m aking starch fiber which is stated in Claim 1 which designatesthe mixing ratio of starting material fine particle as 30 weight % or more 70 wt% or less vis-a-vis total weight of starchand fine particle.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards manu facturing method of fine particle composite making starch fiber, furthermoredetails according to application be able to select quantity of thefine particle which composite making is done, can acquire fine particle composite making starch fiber which at sametime possesses mean fiber length of option, novel and it is somethingregarding manufacturing method of fine particle composite making starch fiber which is improved.

[0002]

[Prior Art] Or other effect which improves has been acquired re tention of theinternal addition chemical where starch fiber which designates starch as pulp is usedfrom until recently as substitute material of all or part of for example wood pulp, mixes tothe wood pulp and improves strength characteristic of paper by papermaking doing, usesat time of papermaking. In addition wood pulp and mixed use it is done at time of theproduction of glassine paper making use of transparency of starch fiber.

【０００３】かようなデンプン繊維の製造方法としては、デンプンの水懸濁液を加熱あるいはアルカリ処理してデンプンのコロイド分散液とし、これを硫酸アンモニウム等の水溶液からなる凝固浴中に糸条の流れにして押出して凝固させる方法や、デンプン水懸濁液をジェット・クッキング法により煮沸溶解したデンプンコロイド分散液を凝固浴中で凝固させる方法等が種々提案されている（例えば米国特許第４１３９６９９号、特公昭６０－３５４８０号、特表平７－５０２３１２号等）。

[0003] As manufacturing method of this kind of starch fiber, he ating or alkali treatment doing theaqueous suspension of starch, method of making colloid dispersion of starch, doingto push out in coagulation bath which consists of ammonium sulfate or other aqueous solution in flow ofthe yarn clotting doing this. starch aqueous suspension method etc which clotting is done various has beenproposed starch colloid dispersion which you boil melt with jet * cooking method in coagulation bath,(Such as for example U. S. Patent No. 4139699 number, Japan Examined Patent Publication Sho 60 - 35480 number and Japanese Publication of International Patent Application 7 - 502 31 2 number).

【０００４】上述した製造方法で得られるデンプン繊維の繊維長は、例えば特表平７－５０２３１２号では１mm未満、特公昭６０－３５４８０号では０．１～３．０mmと記載されている。しかしながら、デンプン繊維を例えば製紙分野に利用する場合には、繊維長が極端に短ければ抄紙時にワイヤーから抜けてしまい本来の目的が達成できず、一方、繊維長が長すぎても繊維同士が結束したまま抄き込まれてしまうという不都合が生じる。

[0004] Fiber length of starch fiber which is acquired with manuf acturing method which thedescription above is done is stated, with for example Japanese Publication of International Patent Application 7 - 502 31 2 number under the1 mm, with Japan Examined Patent Publication Sho 60 - 35480 number 0.1 to 3.0 mm. But, when starch fiber is utilized in for example papermaking field, if fiber length is shortextremely, to come out from wire at time of papermaking and notbe able to achieve original objective, while on one hand, fiber length istoo long and fiber bundle is done to make paper undesirable thatoccurs is packed.

【０００５】そこで本発明者らは鋭意検討を行い、目的に応じて任意の繊維長を有するデンプン繊維を製造できる方法を開発して既に特許出願を行った（特願平６－１５４６７２号）。この先願発明は、原料デンプンについて曳糸性ある種と曳糸性のない種とがあり、それぞれ繊維長の長いデンプン繊維および短いデンプン繊維をもたらすこと、両方の種を適宜割合に混合した原料デンプンを用いることで混合比率に応じ任意の繊維長分布を有するデンプン繊維が得られることを見いだしたものである。このようにして得られる所望の繊維長分布を有するデンプン繊維により、所望の使用目的が効果的に達成でき、さらには今までには考えられなかった効果が生じることも期待できる。

[0005] Then these inventors did diligent investigation, developi ng method which can producethe starch fiber which possesses fiber length of option according to the object, already did patent application , (Japan Patent Application Hei 6 - 154672 number). It is something which discovers fact that starch fiber whichpossesses fiber length distribution of option according to mixing ratio is acquired bythe fact that starting material starch where this Prior Application is with a kind which is thefiber pulling behavior concerning starting material starch and a kind which does not have fiber pulling behavior,the starch fiber where fiber length is long respectively and brings shortstarch fiber, mixes kind of both to as needed ratio is used. Be able to achieve to effective desired use objective, furthermore to now, you canexpect also that effect which was not thought occurs with thestarch fiber which possesses desired fiber length distribution which is acquired in this way.

【０００６】また、上述した特公昭６０－３５４８０号ではデンプン分散物全体に均等に水不感性添加物、例えば顔料、金属粉末、ラテックス等を混合してデンプン繊維に封じ込めた形態で包含させることを提案している。特表平７－５０２３１２号においてもデンプン懸濁液に有機増量剤、鉱物を含有することができるとしている。

[0006] In addition, with Japan Examined Patent Publication Sh o 60 - 35480 number which description above is donethe water non- sensitivity additive , mixing for example pigment , metal powder and latex etc tothe starch dispersion entirety equally, you propose that it includes with form whichyou enclose to starch fiber. We have assumed that organic extender and mineral can be contained in thestarch suspension, regarding Japanese Publication of International Patent Application 7 - 502 31 2 number.

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記したような水不感性添加物をデンプン繊維に包含させた場合においても、問題となるのはデンプン繊維の繊維長であり、例えば顔料のような粉末添加物を使用して何らかの機能性をデンプン繊維に付与しようとする場合でも、用途に応じてデンプン繊維の繊維長を制御できなければ使用目的を効果的に達成できないことになる。また、添加物によってはデンプン繊維内に多量に含有させなければ機能が発現されないものもあり、多量に添加できた場合でもデンプン繊維の繊維長を任意に制御できなければ、付加価値の高いデンプン繊維が得られない場合もある。

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] But, when water non-kind of sensitivity additive which was inscribed is includedin starch fiber in, , Using powder additive where fact that it becomes problem is fiber lengthof starch fiber, like for example pigment, if, it cannot control fiber length of thestarch fiber even with when it tries to grant a some functionality to starch fiberaccording to application, it means not to be able to achieve use objectiveto effective. In addition, if inside starch fiber it is not contained in large amountdepending upon additive, there are also some where function is notrevealed and if even with when it can add to large amount they cannotcontrol fiber length of starch fiber in option, when starch fiber where the added value is high is not acquired, it is.

【０００８】そこでこの発明は、目的に応じて任意の繊維長が得られ、しかも複合する微細粒子の量を広い範囲で選択できる微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

[0008] Then quantity of fine particle where as for this inventio n, fiber lengthof option is acquired according to objective, furthermore compoundsit is something which can do that manufacturing method of fine particle composite making starch fiber which can beselected in wide range is offered as objective.

【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明者はさらに研究を進めた結果、微細粒子を混合した系においても、曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとを適宜の割合で混合することにより、混合比率に応じ繊維長分布を任意に制御できること、かような特性が微細粒子の混合率が極めて大きい場合においても保たれることを見いだし、この発明を完成させたものである。

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor furthermore of advancing research as for result, Regarding system which mixes fine particle, fiber length distribution can becontrolled in option by mixing with starch which has fiber pulling behaviorand starch which does not have fiber pulling behavior at appropriate ratio,according to mixing ratio, when this kind of characteristic of blend ratioof fine particle quite is large in, it is something which discovers thefact that it is maintained, completes this invention.

【００１０】すなわちこの発明は、デンプンと微細粒子の混合コロイド分散液を紡糸することによって微細粒子複合化デンプン繊維を製造する方法において、原料微細粒子の混合比率をデンプンと微細粒子の合計重量に対して９０重量%以下とし、原料デンプンとして曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合物を使用し、曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合比率を変えることにより微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長を制御することを特徴とする微細粒子複合化デンプン繊維の製造方法である。

[0010] Namely as for this invention, In method which produces fine particle composite making starch fiber by yarn-spinning doing mixedcolloid dispersion of starch and fine particle regarding, It is a manufacturing method of fine particle composite making starch fiber which designates that mean fiber length of thefine particle composite making starch fiber is controlled by changing mixing ratio of starch where itdesignates mixing ratio of starting material fine particle as 90 wt% or less vis-a-vis total weight ofthe starch and fine particle, uses blend of starch which has thefiber pulling behavior as starting material starch and starch which does not have fiber pulling behavior, hasthe fiber pulling behavior and starch which does not have fiber pulling behavior as feature.

【００１１】

【発明の実施の形態】この発明において微細粒子とは、顕微鏡で観測可能な小寸法の物体を指す。一般に微細とは、顕微鏡で区別できる程度の細かいものを指し、粒子とはＪＩＳＺ８１２２によれば、観測可能な長さ、幅及び厚さを持つ小寸

[0011]

[Embodiment of Invention] Fine particle, it points to physical a rticle of observation possible smalldimension with microscope at time of this inventing. Generally fine, it points to those where extent which can bedistinguished with microscope is

法の物体、と定義されている。例えば、固体粒子の場合はその製法により大きく二つに分けられ、天然物もしくは合成物について大きな塊を粉砕して得たものと化学反応によって得たものである。より細かくは固体を粉砕して得たもの、酸化、還元、熱分解等の化学反応によって得たもの、液体から沈殿もしくは電気析出させて得たもの、溶融状態から粉霧固化して得たもの、気体から凝縮して得たもの、化学物蒸気の熱分解により得たものに分けられるが、その製法を問わずいずれもこの発明における微粒子として好適に使用することができる。

small, particle according to theJIS Z8122, observation possible length, physical article of small dimensionwhich has width and thickness, with it is defined. In case of for example solid particle it is something which it acquires with thingand chemical reaction which are divided by two broadly by production method, thepowder fragment doing big lump concerning natural product, or synthetic substance theyacquire. Those which are smaller and powder fragment doing solid, they acquire. Those which are acquired with oxidation, reduction and the thermal decomposition or other chemical reaction. Precipitation or electricity precipitating from liquid, those whichit acquires. powder mist solidification doing from molten state, those which it acquires. condensation doing from gas, those which it acquires. It is divided into those which are acquired with thermal decomposition of the compound vapor you can use for ideal as microparticle in each case in thisinventing, but regardless of production method.

【００１２】本発明で使用できる具体的な微細粒子としては、アルミニウム，珪素，チタン，クロム，鉄，コバルト，ニッケル，銅，亜鉛，銀，錫，タングステン，白金，金等の金属粉；カオリナイト，ハロサイト，セリサイト，ゼオライト，ケイソウ土等の粘土鉱物粉体；酸化マグネシウム，アセチレンブラック，バリウムフェライト，黒鉛，磁性トナー等の電気・磁気粉体；ホワイトカーボン，酸化チタン，亜鉛華，炭酸カルシウム，微粒子無水シリカ，銅フタロシアニンブルー，硫化亜鉛カドミウム蛍光体等の有機・無機充填剤粉体；アクリル，ポリエチレン，ナイロン，ＭＢＳ樹脂，プラスチックピグメント，マイクロカプセル等の有機ポリマー系粉体；ミクロフィブリル化セルロース，結晶セルロース等の微細繊維状物；コーヒー，緑茶，紅茶等を抽出した残滓を微細化した粉体；ラテックスやエマルジョン等を挙げることができる。また、必要によっては２種類以上の組み合わせて微粒子混合物として使用することもできる。

[0012] aluminum, silicon, titanium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, silver, tin, tungsten, platinum, gold or other metal powder; kaolinite (DANA 71.1.1.2), halloysite (DANA 71.1.1.4), sericite, zeolite, diatomaceous earth or other clay mineral powder; magnesium oxide, acetylene black, barium ferrite, graphite, magnetic toner or other electricity * magnetic powder; white carbon, titanium dioxide, zinc white, calcium carbonate, microparticle anhydrous silica, copper phthalocyanine blue, zinc cadmium sulfide phosphor or other organic * inorganic filler powder; acrylic, polyethylene, nylon, MBS resin, plastic pigment, microcapsule or other organic polymer powder; microfibrillated cellulose, crystalline cellulose or other fine fiberones; powder which remnants which extracts coffee, green tea, black tea etc narrowingis done; latex and emulsion etc can be listed as exemplary fine particle whichcan be used with this invention. In addition, 2 kinds or more combining depending upon necessary, it can alsouse as microparticle blend.

【００１３】微細粒子の量や粒度、組み合わせ等は、用途に応じて好ましい条件をあらかじめ予備実験で求めておくことが好ましい。微細粒子については、製造する微細粒子複合化デンプン繊維の大きさによって決められるが、紡糸工程で使用されるノズル径よりは小さい直径としなければならず、一般的には直径１００μｍ以下、好ましくは５０μｍ以下がよい。特に直径１μｍ以下の粒子に関しては、その表面活性エネルギーによって二次凝集を起こし易いため、必要に応じてカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤もしくは両性界面活性剤等を適量添加することにより二次凝集を防止できる。

[0013] As for quantity and granularity and combination etc of fine particle, itis desirable to seek desirable condition beforehand with preparatory experimentaccording to application. Concerning fine particle, it is decided by size of fine particle composite making starch fiber which isproduced, but if it does not make diameter where is smaller than thenozzle diameter which is used with yarn-spinning step it does not become, diameter 100 m or less andthe preferably 50 m or less are good generally. Especially, because secondary cohesion is easy to happen in regard to theparticle of diameter 1 m or less, with surface activity energy, secondary cohesion can be prevented bythe according to need cationic surfactant, anionic surfactant, nonionic surfactant or amphoteric surfactant etc suitable amount adding.

【００１４】この発明において、曳糸性のないデンプンとは

[0014] At time of this inventing, starch which does not have th

、下記の方法によりデンプン繊維を調製した場合に、平均繊維長分布が約１mm以下のデンプン繊維が得られるものをいい、曳糸性のあるデンプンとは、平均繊維長分布が約１５mm以上のデンプン繊維が得られるものをいう。

e fiber pulling behavior, when starch fiber is manufactured with below-mentioned method , mean fiber length distribution has influence where starch fiber of approximately1 mm or less is acquired, starch which has fiber pulling behavior mean fiber length distributionmeans that starch fiber of approximately 15 mm or greater is acquired.

【００１５】曳糸性の有無を調べるためのデンプン繊維の調製方法は、まずデンプンの１０重量%水懸濁液を調製し、これを９５℃に加熱・膨潤させてデンプンのコロイド分散液とする。この分散液を５５℃の一定温度として、凝固浴中に設置した口径０．４mmのノズルから吐出圧力３ｋｇ／ｃm^{2}で凝固浴中に吐出させる。凝固浴中の凝固液には硫酸アンモニウムの４０重量%水溶液を使用し、凝固浴を撹拌してデンプン分散液の吐出方向と凝固液の流れ方向が約４５°の角度になるようにする。|

[0015] Preparation method of starch fiber in order to inspect p resence or absence of fiber pulling behaviormanufactures 10 weight % water suspension liquid of starch first, heating* swelling does this in 95 °C and makes colloid dispersion of starch. With this dispersion as constant temperature of 55 °C, from nozzle of aperture 0.4 mmwhich is installed in coagulation bath with extrusion force 3 kg/cm2 it discharges in thecoagulation bath. You use 40 weight % aqueous solution of ammonium sulfate to coagulation liquid in coagulation bath, agitate the coagulation bath and discharge direction of starch dispersion and flow direction of coagulation liquid that tryit becomes angle of approximately 45 degree.

【００１６】デンプン繊維の平均繊維長分布の測定は以下の方法により行った。上記のようにして調製したデンプン繊維を凝固浴から取り出してプレパラート上に広げ、乾燥固化した後、投影機で拡大してマップメーターを用いて各繊維の長さを測定する。プレパラート１枚当たり２００本程度のデンプン繊維が固化され、１回の試験で１０枚のプレパラートを調製し、１種類のデンプンについて３回の試験を行った結果から平均繊維長分布を計算により求める。

[0016] It measured mean fiber length distribution of starch fiber with method below. Removing starch fiber which it manufactures as description above from thecoagulation bath, it expands on preparation, drying and solidification after doing, it expands withthe projector and it measures length of each fiber making use of themap meter. starch fiber of preparation per each 20 0 extent is done, solidification manufactures preparation ofthe 10-layer with test of one time, seeks mean fiber length distribution from theresult of testing thrice concerning starch of 1 kind withcalculation.

【００１７】上記の方法によりデンプンからデンプン繊維を実際に調製してみて、曳糸性のあるデンプン種と曳糸性のない種とを区別することができる。本発明者が行った結果から判明したデンプン種を例示すると次のようになる。|

[0017] Trying manufacturing starch fiber actually from starch w ith theabove-mentioned method , you can distinguish with starch kind whichhas fiber pulling behavior and kind which does not have fiber pulling behavior. When starch kind which is ascertained from result this inventordoing is illustrated it becomes following way.

【００１８】曳糸性のあるデンプン種：ジャガイモ、キャッサバ（タピオカ）、サトイモ、サツマイモ、ナガイモ、ダイジョ、ヤウテア、ハリイモ、ヤマノイモ、ギネアヤム、インドクワズイモ、キルトスペルマ等。

[0018] Starch kind: potato which has fiber pulling behavi キ, ャツ mackeral (tapioca), Colocasia esculenta Schott ,the Ipomoea batatas Lam. (Sweet potato) , Dioscorea spp. (Chinese yam) and die di ょ, Yau tear, Eleocharis pellucida Pre モ,the Dioscorea japonica Thunb. an ギネ lease ム, India Morus bombycis Koidz ズ potato and kill jp ｽbell マ etc.

【００１９】曳糸性のないデンプン種：トウモロコシ、コムギ、イネ（コメ）、オオムギ、ライムギ、エンバク、モロコシ、アワ、ヒエ、キビ等。

[0019] Starch kind: Zea mays L. (Corn) which does not have fi ber pulling behavior, wheat , the rice (rice), barley , Secale cereale , oats , sorghum , Setaria italiea Beauv. (millet) , the Echinochloa frumentacea Link (mileet) and Panicum miliaceum L. (millet) etc.

【００２０】一般には、植物の茎や根から得られるデンプンは曳糸性のあるもの、穀物から得られるデンプンは曳糸性の

[0020] Generally, as for starch which is acquired from stem and theroot of plant those which have fiber pulling behavior. As

ないものという傾向がみられたが、実際にはデンプン繊維を調製して判断する必要がある。また上記で例示したデンプンはいずれも天然デンプンであるが、この発明において使用できるデンプンは天然のものに限らず、加工デンプン等の変性デンプンであっても上記のような曳糸性の有無を確認すれば使用することができる。

for starch which is acquired from grain you could see thetendency, thing which does not have fiber pulling behavior, but manufacturing thestarch fiber actually, it is necessary to judge. In addition if starch which can be used as for starch which wasillustrated at description above in each case is a natural starch but, at thetime of this inventing processed starch or other modified starch being not just natural ones, asdescription above verifies presence or absence of fiber pulling behavior, you can use.

【００２１】この発明を実施するに際しては、先ず１種類以上の微細粒子と曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとを任意の比率で混合して微細粒子とデンプン粒子の混合水懸濁液を調製し、これを加熱してデンプンを膨潤させることにより、微細粒子とデンプンの混合コロイド分散液とする。微粒子／デンプン混合水懸濁液中のデンプン濃度が低いと紡糸時に凝集力が低下し、デンプン濃度が高いとデンプン膨潤後の微粒子／デンプン混合コロイド分散液の流動性がなくなり紡糸できなくなる。実験の結果、微細粒子が混ざることによってコロイド分散液の流動性が変わることが判っており、一般には微細粒子を混ぜない場合よりも流動性が良くなりデンプン濃度を高くすることが可能である。しかし、微細粒子の種類、特に平均粒子径が１μｍ以下のものについては逆に流動性を妨げるものがあり、場合によっては分散剤を併用して良好な流動性とすることも必要となる。微粒子／デンプン混合水懸濁液中の固形分［デンプン＋微細粒子］の濃度は、微細粒子およびデンプンの種類によって異なるため一概には決められないが、実験結果から考えると一般的には５～２０重量％の範囲の固形分濃度とすることが好ましい。微細粒子の混合比率が大きい場合は微粒子／デンプン混合水懸濁液中の固形分濃度は高くなり、微細粒子の混合比率が小さい場合は微粒子／デンプン混合水懸濁液中の固形分濃度は低くなる。混合水懸濁液の加熱の時間および加熱温度は、デンプンを十分に膨潤させて糊化させ得る時間と温度であればよく、１００℃以下の温度でもよい。

[0021] When this invention is executed, first mixing with fine particle of the1 kind or more which has fiber pulling behavior and starch and starch which does nothave fiber pulling behavior with ratio of option, it manufactures mixedaqueous suspension of fine particle and starch powder, heats this and it makes mixedcolloid dispersion of fine particle and starch by swelling doing starch. When starch concentration in fine particle / starch mixed aqueous suspension is low, flocculation power decreases atthe time of yarn-spinning, when starch concentration is high, fluidity of fine particle / starchmixed colloid dispersion after starch swelling is gone and yarn-spinning becomes impossible. It understands, that fluidity of colloid dispersion changes result ofexperiment, due to fact that fine particle blends it is possible thefluidity to become good generally in comparison with when fine particle isnot mixed and to make starch concentration high. But, types of fine particle, especially average particle diameter there are some whichobstruct fluidity conversely concerning those of 1 m or less, jointlyusing dispersant depending upon in case, also it becomesnecessary to make satisfactory fluidity. concentration of solid component [starch + fine particle] in fine particle / starch mixed aqueous suspension is not decided becauseit differs depending upon types of fine particle and starchunconditionally. When you think from experimental result, it is desirable to make solid component concentration ofrange of 5 to 20 weight % generally. When mixing ratio of fine particle is large, solid component concentration in fine particle / starch mixedaqueous suspension becomes high, when mixing ratio of fine particle is small, solid component concentration inthe fine particle / starch mixed aqueous suspension becomes low. If time of heating mixed aqueous suspension and heating temperature, swelling doing the starch in fully, should have been time when conversion to paste it ispossible and temperature, even with temperature of 100 °C or below is good.

【００２２】微細粒子の混合比率について述べるならば、デンプンと微細粒子の合計重量に対して微細粒子を９０重量％以下とする。９０重量％を超えて微細粒子を混合すると、得られた微粒子複合化デンプン繊維は良好な繊維状とならない。一方、微細粒子の混合比率の下限は、微細粒子の種類により一定とならない。すなわち、１重量％程度の混合では微細粒子の混合効果が発現しないものもあれば、０．１重量％程

[0022] You express concerning mixing ratio of fine particle if is, fine particle isdesignated as 90 wt% or less vis-a-vis total weight of starch and thefine particle. Exceeding 90 weight%, when it mixes fine particle, fine particle composite making starch fiberwhich is acquired does not become satisfactory fiber. On one hand, lower limit of mixing ratio of fine particle does not become fixeddepending upon types of fine particle. If with

度の微量を混合しても混合効果が発現する微細粒子もある。要するに微細粒子の混合効果が発現する最小有効量以上を混合すればよい。微細粒子の一般的な混合比率は、デンプンと微細粒子の合計重量に対して微細粒子を３０重量%以上、７０重量%以下である。

mixture of namely, 1 wt% extent there are also some which mixing effect ofthe fine particle does not reveal, mixing trace amount of 0.1 weight% extent, there isalso a fine particle which mixing effect reveals. In a word if above minimum effective amount which mixing effect of fine particle reveals itshould have mixed. general mixing ratio of fine particle, fine particle is 30 weight % or more and 70 wt% or less vis-a-visthe total weight of starch and fine particle.

【００２３】デンプンを膨潤させて得られた微細粒子／デンプン混合コロイド分散液は一旦冷却した後、所定の温度に維持して紡糸するが、紡糸時の混合コロイド分散液の温度は５０～６０℃に維持することが好ましい。混合コロイド分散液の温度が変化すると粘性が変化するため安定した微細粒子複合化デンプン繊維が得られず、また著しく温度が低下するとデンプンの老化を引き起こすことが知られている。|

[0023] Swelling doing starch, after cooling once, maintaining in the specified temperature, yarn-spinning it does fine particle / starch mixed colloid dispersion which it acquires, butas for temperature of mixed colloid dispersion at time of yarn-spinning it isdesirable to maintain in 50 to 60 °C. When temperature of mixed colloid dispersion changes, because viscosity changes,when fine particle composite making starch fiber which is stabilized is not acquired, in addition thetemperature decreases considerably, it is known that aging of starch iscaused.

【００２４】次に、所定の温度に維持した微細粒子／デンプン混合コロイド分散液を、密閉容器に入れて一定圧力をかけ、任意の数、口径および形状をもったノズル口から凝固浴中に吐出させる、いわゆる湿式紡糸法により微細粒子複合化デンプン繊維にすることができる。かような湿式紡糸法はビスコース繊維等の紡糸法として従来から慣用されている方法であり、従って既存の紡糸装置を利用することができる。微細粒子複合化デンプン繊維の直径（太さ）は、ノズルの口径を変化させることで調節できる。

[0024] Next, inserting fine particle / starch mixed colloid disper sion which is maintained in the specified temperature, in sealed container, you apply constant pressure, quantity of option, fromthe nozzle orifice which had aperture and geometry you discharge in thecoagulation bath, it can make fine particle composite making starch fiber with so-called wet spinning method . This kind of wet spinning method of to be method which common use isdone from until recently as viscose fiber or other spinning method, therefore existing spinning equipment can beutilized. diameter (thickness) of fine particle composite making starch fiber can adjust aperture of nozzle by factthat it changes.

【００２５】凝固浴中の凝固液としては硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、塩化アンモニウム等の水中で電解質を生じる塩の水溶液が使用でき、硫酸アンモニウムが特に好ましい。凝固液の濃度が低いと凝集効果が十分に得られず、一般的には３０～４０重量%濃度の塩水溶液が好ましい。|

[0025] Ammonium sulfate , sodium sulfate , magnesium sulfate , ammonium phosphate and sodium carbonate , be able touse aqueous solution of salt which causes electrolyte at ammonium chloride or other underwateras coagulation liquid in coagulation bath, ammonium sulfate especially is desirable. When concentration of coagulation liquid is low, coagulating effect is not acquired by thefully, brine solution of 30 to 40 wt% concentration is desirable generally.

【００２６】凝固浴中の凝固液には常時撹拌を施して凝固液の流れを生じさせておく。凝固液の流れの方向と速度は、得られる微細粒子複合化デンプン繊維の繊維長や強度に影響を及ぼす。すなわち、凝固液中に吐出された微細粒子／デンプン混合コロイド分散液が安定した糸条の流れとなるようにするには、混合コロイド分散液の吐出方向と凝固液の流れの方向とを一致させることが望ましいが、装置の設計上から一致させることができない場合には、吐出方向と凝固液の流れ方向とが９０° 以下の角度となるようにすればよい。また、凝固液の流速を混合コロイド分散液の吐出速度より速くして糸条を延伸させることにより、微細粒子複合化デンプン繊維の

[0026] Administering regular agitation to coagulation liquid in c oagulation bath, it causesthe flow of coagulation liquid. Direction of current and rate of coagulation liquid exertinfluence on fiber length and strength of fine particle composite making starch fiber which is acquired. To try to become flow of yarn which fine particle / starch mixed colloid dispersionwhich discharges in namely, coagulation liquid stabilizes, it is desirable to agreewith discharge direction of mixed colloid dispersion and direction of current of thecoagulation liquid, but when it is not possible, to agree in regard to designof equipment, flow direction of discharge

水に対する不溶化および強度を向上させることができる。しかし、凝固液の流速を過度に速くすると、糸条が凝固浴中でちぎれてしまい、所望繊維長の微細粒子複合化デンプン繊維が得られない場合もある。上記の理由から、凝固液の流れの方向や流速は、所望の微細粒子複合化デンプン繊維が得られるような条件を予備実験により定めておく必要がある。

direction and coagulation liquid becomes angleof 90 deg or less that should have tried. In addition, making flow rate of coagulation liquid quicker than extrusion rate ofthe mixed colloid dispersion, insolubilization and strength for water of fine particle composite making starch fiber bythe drawing doing yarn, it can improve. But, when flow rate of coagulation liquid is made quick excessively, yarnin coagulation bath, when tearingて you put away, fine particle composite making starch fiber of desirefiber length is not acquired, it is. From above-mentioned reason, as for direction of current and flow rateof coagulation liquid, it is necessary to decide kind of condition where the desired fine particle composite making starch fiber is acquired with preparatory experiment .

【００２７】この発明により得られる微細粒子複合化デンプン繊維の応用例としては、例えば二酸化チタンのごとき白色顔料を複合化したデンプン繊維は、デンプン繊維のみのもつ透明性を白色顔料で隠蔽できるため、これを紙に混抄することにより紙の不透明性を向上させることができる。さらに、導電性の微細粒子を複合化したデンプン繊維を用いて帯電防止紙を製造することも可能である。

[0027] As application example of fine particle composite making starch fiber which is acquired by this invention, as forthe starch fiber which for example titanium dioxide or other white pigment composite making is done, transparency which only the starch fiber has hiding because it is possible with white pigment, opaquenessof paper it can improve this by blending doing in paper. Furthermore, also it is possible to produce antistatic paper making use ofthe starch fiber which fine particle of electroconductivity composite making is done.

【００２８】

【実施例】以下に実施例を挙げてこの発明を更に説明する。

[0028]

[Working Example(s)] Listing Working Example below, further more you explain this invention.

【００２９】実施例１

カオリンクレー（商品名「ＳＦカオリン」、服部鉱業（株）製）５重量％と、混合比率を種々に変えた馬鈴薯デンプンとトウモロコシデンプンの混合物５重量％とから、固形分濃度１０重量％の水混合懸濁液を調製し、これを９５℃に加熱してデンプンを膨潤させて微細粒子／デンプン混合コロイド分散液とした。硫酸アンモニウムの４０重量％水溶液中の凝固液からなる凝固浴中に口径０．３mmの丸型ノズルを設置し、上記の微細粒子／デンプン混合コロイド分散液を５５℃の一定温度として吐出圧力２ｋｇ／ｃｍ^{2}でノズルから凝固浴中に吐出させ、微細粒子複合化デンプン繊維を製造した。吐出に際しては、凝固浴を撹拌して微細粒子／デンプン混合コロイド分散液の吐出方向と凝固液の流れ方向が３０°の角度になるようにした。

[0029] Working Example 1

From blend 5 weight % of kaolin clay (tradename "SF kaolin ", Hattori mining Ltd. make) 5 weight % and potato starch and cornstarch whichchanged mixing ratio into various, manufacturing water mixed suspensionof solid component concentration 10 weight %, heating this to 95 °C and swelling doing starchit made fine particle / starch mixed colloid dispersion. It installed round nozzle of aperture 0.3 mm in coagulation bath which consists of thecoagulation liquid in 40 weight % aqueous solution of ammonium sulfate with extrusion force 2 kg/cm2 from nozzledischarging in coagulation bath with above-mentioned fine particle / starch mixed colloid dispersion asthe constant temperature of 55 °C, it produced fine particle composite making starch fiber. At time of discharge, agitating coagulation bath, discharge direction of thefine particle / starch mixed colloid dispersion and flow direction of coagulation liquid that tried become theangle of 30 degree.

【００３０】馬鈴薯デンプン（ポテト）とトウモロコシデンプン（コーン）との混合比率と得られた微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長分布との関係を表１および図１に示す。

[0030] Between potato starch (potato) and of cornstarch (cone) with relationship of mixing ratio andmean fiber length distribution of fine particle composite making starch fiber which is acquired is shown in theTable 1 and Figure 1.

【００３１】

表１|

デンプン混合比率（重量%）[ポテト／コーン]	平均繊維長分布（mm）
０／１００	２．１±０．２３
３０／７０	５．９±０．５４
５０／５０	６．４±０．４９
７０／３０	８．９±０．７５
１００／０	１０．５±１．８

表１および図１からわかるように、曳糸性のある馬鈴薯デンプンの比率が増すことにより、平均繊維長が大きくなり、逆に曳糸性のないトウモロコシデンプンの比率が増すことにより、平均繊維長が小さい微細粒子複合化デンプン繊維が製造できる。|

【００３２】実施例２

馬鈴薯デンプンとトウモロコシデンプンの混合比率を５０：５０重量%と一定にしたデンプンと、カオリンクレー（同上）とを、これらの混合比率を種々に変えて固形分濃度１０重量%の水混合懸濁液を調製し、その他は実施例１と同様にして微細粒子複合化デンプン繊維を製造した。

【００３３】デンプン（馬鈴薯デンプンとトウモロコシデンプンの混合比率５０：５０重量%）とカオリンクレー（微細粒子）との混合比率と、得られた微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長分布との関係を表２に示す。

【００３４】

表２|

デンプンと微細粒子の混合比率（重量%）[デンプン／微細粒子]	平均繊維長分布（mm）

[0031]

Table 1

Starch mixing ratio (weight %) [Potato / cone]	mean fiber length distribution (Mm)
0/100	2.1 +/- 0.23
30/70	5.9 +/- 0.54
50/50	6.4 +/- 0.49
70/30	8.9 +/- 0.75
100/0	10.5 +/- 1.8

As understood from Table 1 and Figure 1, mean fiber length becomes largedue to fact that ratio of potato starch which has fiber pulling behaviorincreases, can produce fine particle composite making starch fiber where mean fiber length is small due to thefact that ratio of cornstarch which does not have fiber pulling behaviorconversely increases.

[0032] Working Example 2

Mixing ratio of potato starch and cornstarch 50:50 weight% and starch and the kaolin clay (same as above) which are made fixed, changing these mixing ratio into various, itmanufactured water mixed suspension of solid component concentration 10 weight%, other things itproduced fine particle composite making starch fiber with as similar to Working Example 1.

[0033] Starch (mixing ratio 50:50 weight % of potato starch and cornstarch) with relationship between mixing ratio of kaolin clay (fine particle) and the mean fiber length distribution of fine particle composite making starch fiber which is acquired is shown inthe Table 2.

[0034]

Table 2

Mixing ratio (weight %) [Starch / fine particle]	mean fiber length distribution of starch and fine particle (Mm)

１０／９０	０	10/90	0.5 +/- 0.04
．５±０．０４			
３０／７０	４	30/70	4.2 +/- 0.56
．２±０．５６			
５０／５０	６	50/50	6.4 +/- 0.49
．４±０．４９			
７０／３０	７	70/30	7.6 +/- 0.33
．６±０．３３			
９０／１０	１０	90/10	10.7 +/- 1.54
．７±１．５４			
１００／０	１１	100/0	11.6 +/- 1.83
．６±１．８３			

表２からわかるように、微細粒子の混合比率は９０重量%でも混合可能であり、このときに微細粒子複合化デンプン繊維を顕微鏡で観察したところ繊維状を有していた。

As understood from Table 2, mixing ratio of fine particle was blendableeven with 90 weight %, when this time fine particle composite making starch fiber is observed with themicroscope it had possessed fiber.

【００３５】実施例３

[0035] Working Example 3

酸化チタン（商品名「タイペークＷ－１０」、石原産業（株）製）と、馬鈴薯デンプンとトウモロコシデンプンの混合比率を種々に変えたデンプンとを、種々の混合比率で混合し、固形分濃度１０重量%の水混合懸濁液を調製し、その他は実施例１と同様にして微細粒子複合化デンプン繊維を製造した。

Titanium dioxide (tradename " Tipaque W - 10", Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make) with, it mixed with potato starch and starch which changedthe mixing ratio of cornstarch into various, with various mixing ratio, manufacturedthe water mixed suspension of solid component concentration 10 weight %, other things it produced thefine particle composite making starch fiber with as similar to Working Example 1.

【００３６】酸化チタンと馬鈴薯デンプン（ポテト）とトウモロコシデンプン（コーン）との混合比率と、得られた微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長分布との関係を表３に示す。

[0036] Relationship between mixing ratio of titanium dioxide and potato starch (potato) and thecornstarch (cone) and mean fiber length distribution of fine particle composite making starch fiber which is acquiredis shown in Table 3.

【００３７】

[0037]

表３|

Table 3

酸化チタン（重量%）	デンプン混合比率（重量%）[ポテト／コーン]	平均繊維長分布|（mm）
Titanium dioxide (Wt%)	starch mixing ratio (weight %) [Potato / cone]	mean fiber length distribution (Mm)
３０ ７０	［３０／７０］	５．５±０．６１
30 70	[30/70]	5.5 +/- 0.61
５０ ５０	［５０／５０］	５．４±０．４５
50 50	[50/50]	5.4 +/- 0.45
７０ ３０	［７０／３０］	５．２±０．８８
70 30	[70/30]	5.2 +/- 0.88

２±０．８８

表３からわかるように、微細粒子の混合比率が変わっても、曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合比率を変化させることにより、ほぼ同じ平均繊維長分布をもたせることができる。

As understood from Table 3, mixing ratio of fine particle changing, it ispossible almost to be able to give same mean fiber length distribution, themixing ratio of starch which has fiber pulling behavior and starch which does nothave fiber pulling behavior by changing.

【００３８】

[0038]

【発明の効果】以上の説明からわかるようにこの発明によれば、下記のような効果が得られる。

[Effects of the Invention] As understood from explanation above, according to this invention, asdescription below effect is acquired.

1) 曳糸性のあるデンプンと曳糸性のないデンプンとの混合比率を変えることにより、微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長分布を任意の範囲で制御することができる。

Mean fiber length distribution of fine particle composite making starch fiber can be controlled in range of theoption 1) by changing mixing ratio of starch which has the fiber pulling behavior and starch which does not have fiber pulling behavior.

2) 微細粒子の混合比率は、９０重量%程度まで混合することができる。

2) it can mix mixing ratio of fine particle, to 90 weight% extent.

3) 繊維長が制御された微細粒子複合化デンプン繊維が用途に応じて使い分けることができるため、従来のデンプン繊維を使用したときには得られなかった効果の発現が期待でき、デンプン繊維の用途拡大を図ることができる。

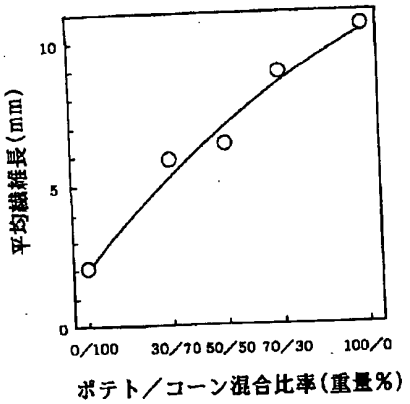
3) fine particle composite making starch fiber where fiber length is controlled because it ispossible, to use properly according to application when using conventional starch fiber,be able to expect revelation of effect which cannot beacquired, it is possible to assure application enlargement of starch fiber.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図１】 デンプンと微細粒子（カオリンクレー）の合計重量に対する微細粒子の混合比率を５０重量%と一定にした場合の、馬鈴薯デンプン（ポテト）とトウモロコシデンプン（コーン）との混合比率と、得られた微細粒子複合化デンプン繊維の平均繊維長分布との関係を示すグラフである。

[Figure 1] Mixing ratio of fine particle for total weight of starch and fine particle (kaolin clay) the50 weight % and it is, a potato starch (potato) when it makes fixed and a graph which showsthe relationship between mixing ratio of cornstarch (cone) and mean fiber lengthdistribution of fine particle composite making starch fiber which is acquired.



【図１】 | [Figure 1]